1885
Lane Medical Library

Beiträge

zur

Kenntniss der Sulfoessigsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

welche

mit Genehmigung der hohen philosophischen Facultät

der

vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

zugleich mit den Thesen

Mittwoch den 5. August 1885, Vormittags 12 Uhr

öffentlich vertheidigen wird

Alexander von Dunker.

Opponenten:

Theodor Rosenthal, cand. chem.
Alex Koltrepp, cand. chem.

Halle a. S.,
Plötz'sche Buchdruckerei, R. Nietschmann
1885.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153713_0101

Die umfassenden Arbeiten, welche im Laufe der letzten Jahre über die Acetessig- und die Malonsäurester und deren Derivate von Wislicenus, Conrad, Bischoff[1]) u. A. m. geliefert worden, legten die Frage nahe, ob nicht die Sulfoessigsäure, deren Constitution derjenigen der Malonsäure überaus ähnlich ist,[2]) auch ähnliche Eigenschaften zeige; namentlich ob diese Säure oder ihre Ester bezüglich der Vertretbarkeit des an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs des Methylens durch Metalle und andere Radikale sich ähnlich verhalte, wie die Malonsäurester und die Acetessigester.

In dieser Hinsicht erschien es von Interesse, die Sulfoessigsäure, ihre Darstellung, ihre Salze näher zu studieren.

Auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Volhard habe ich in dem letzten Jahre in dieser Richtung eine grössere Anzahl von Versuchen angestellt, deren Resultate nachstehend niedergelegt sind.

Zur Geschichte der Sulfoessigsäure.

Entdeckt wurde die Sulfoessigsäure von Melsens, welcher Essigsäure und wasserfreie Schwefelsäure in der Hitze auf einander wirken liess. Aus dem Product stellte er durch Sättigung mit kohlensaurem Baryt das Barytsalz dar und darauf aus diesem nach Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure die freie Säure. Letztere wurde noch weiter gereinigt durch demnächstiges Behandeln mit kohlensaurem Blei und Schwefelwasserstoff und aus ihr durch Sättigung mit Silberoxyd das Silbersalz gewonnen.

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie 186, 190, 204, 209, 214, 218, 222.

[2]) $CH_2 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ ——— $\begin{matrix} CH_2 - SO_3H \\ | \\ COOH \end{matrix}$

Malonsäure. Sulfoessigsäure.

Von Melsens[1]) wurde die Zusammensetzung der Säure und einiger Salze festgestellt.

Nach ihm beobachteten Kuemmerer und Carius die Bildung der Sulfoessigsäure, von ihnen Acetschwefelsäure genannt, bei Einwirkung von Chloracetyl auf schwefelsaures Silber; sie suchten ihre Entstehung nach folgender Formel zu erklären:

1. $\left.\begin{matrix}Ag_2\\SO_2\end{matrix}\right\rangle O_2 + (ClC_2H_3O)_2 = C_4H_6SO_6 + (AgCl)_2$ [1])

2. $C_4H_6SO_6 + OH_2 = O\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right. + O_3\left\{\begin{matrix}SO_2\\C^2H_2\\H_2\end{matrix}\right.$ [2])

In dieser Formel nahm Carius ein Radikal SO im Gegensatz zu dem Radikal SO_2 der Schwefelsäure an und suchte diese seine Ansicht durch das Verhalten der Acetschwefelsäure gegen Phosphorsuperchlorid zu begründen.

Hierbei soll nämlich zunächst ein Chlorid $\begin{matrix}CH_2SO_2Cl\\|\\CO\,Cl\end{matrix}$ als eine bei 150° unzersetzt siedende Flüssigkeit gebildet werden, dann aus diesem durch weitere Einwirkung des Phosphorsuperchlorid's neben Sulforylchlorid (Cl_2SO_2) und Chloracetylchlorür ($Cl_2C_2H_2O$), eine Flüssigkeit, welche mit Wasser zersetzt Monochloressigsäure liefern soll und deshalb für eine Verbindung $Cl_4H_2C_2$ gehalten wurde.

Einen Einblick in die Constitution der Sulfoessigsäure gewährt die von den Genannten aufgestellte typische Formel nicht. Die Bildung des Chlorid's $\begin{matrix}CH_2SO_2Cl\\|\\CO\,Cl\end{matrix}$ sowie die weitere von $Cl_4C_2H_2$ ist durch spätere Untersuchungen nicht bestätigt worden.

Von grösserem Einfluss für das Verständniss der Constitution der Sulfoessigsäure wurden die Arbeiten von H. Kolbe[3]) über die gepaarten Verbindungen und über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den anorganischen Ver-

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. **44**, 97 und **52**, 276.

[2]) Ebenda **131**, 165.

[3]) Ebenda **54**, 144, **75**, 211 und **113** 293.

bindungen. Kolbe fasst die Carbon- und Dicarbonsäuren als Derivate der wasserhaltigen Kohlensäure $CO < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ auf, entstanden durch Eintritt von Wasserstoff oder Radikalen in die Stelle von Sauerstoffatomen oder von Hydroxyl. Die Bildung der Sulfosäuren führt er auf die Schwefelsäure $SO_2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ in gleicher Weise, die der Sulfocarbonsäuren auf die Ersetzung eines CO im Doppelradikal $\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix}$ der Dicarbonsäuren durch den Schwefelsäurest SO_2 zurück, und giebt demnach der Sulfoessigsäure die Formel:

$$CH_2 < \begin{matrix} CO\ OH \\ SO_2\ OH \end{matrix}$$

Sodann gewann Baumstark[1]) die Sulfoessigsäure, indem er Schwefelsäureoxychlorür(Chlorsulfonsäure) auf Essigsäure unter längerem Erhitzen auf 140° einwirken liess, neben der Disulfometholsäure oder Methionsäure. Er bezeichnete sie als glycolschwefelige Säure, welcher Name jedoch einer Säure beizulegen wäre, welche nicht identisch, sondern nur isomer mit der Sulfoessigsäure ist.[2])

Ebenso wurde von Hoffmann und Buckton die Bildung der Sulfoessigsäure neben Methylendisulfonsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetamid oder Acetonitril beobachtet, und daraus auf einen thatsächlichen Zusammenhang beider Säuren insofern geschlossen, als sich die Methylendisulfonsäure (Methionsäure) als ein Zersetzungsprodukt der Sulfoessigsäure durch wasserfreie Schwefelsäure bildet und somit als ein secundäres Produkt der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Essigsäure darstellt.

1. $CH_2\,H\,COO\,H + SO_3 = CH_3 < \begin{matrix} SO_3\,H \\ COO\,H \end{matrix}$ [3])

2. $CH_2 < \begin{matrix} SO_3\,H \\ COO\,H \end{matrix} + SO_3 = CO_2 + CH_2 < \begin{matrix} SO_3\,H \\ SO_3\,H \end{matrix}$ [4])

---

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. **140**, 80.

[2]) Carius, ebenda **131**, 166.

[3]) Annalen f. Chem. u. Pharm. **100**, 141 und **118**, 290.

[4]) Ebenda **148**, 90.

Die Sulfonsäuren werden im Allgemeinen durch Kochen mit Alkalilauge nicht angegriffen, bei dem Schmelzen mit festen Alkalien zerfallen sie aber in Sulfite und Alkohole.

Strecker vermuthete hiernach, es möchte auch die umgekehrte Reaction ausführbar sein: in der That fand er, dass aus schwefeligsauren Alkalien durch Einwirkung organischer Halogenverbindungen Sulfosäuren gebildet werden. Dieselben Umsetzungen können auch eintreten bei Oxychloriden oder den Verbindungen brom- resp. chlorhaltiger Alkoholradikale mit Carboxyl.

Hierdurch veranlasst liess Collmann[1]) Monochloressigsäure auf schwefeligessigsaures Natron einwirken und erhielt neben Chlornatrium, schwefelsauren und schwefeligsauren Natron essigsaures und sulfoessigsaures Natron.

Hemilian[2]) änderte dies Verfahren, um die Trennung der verschiedenen Salze ohne grössere Verluste und die Darstellung der freien Säure aus dem sulfoessigsauern Salz zu erleichtern, dahin, dass er dem schwefeligsauren Natron das Ammoniaksalz substituirte.

Schliesslich gab Claesson[3]) noch an, dass das aus der Einwirkung von Rhodankalium auf Monochloressigsäure hergestellte rhodanessigsaure Alkalisalz durch Oxydation vermittelst Brom oder Salpetersäure in sulfoessigsaures Salz übergeführt werden kann und Fr. Carl[4]) zeigte, dass, wie zu erwarten, die Isäthionsäure $CH_2 < \begin{matrix} CH_2(OH) \\ SO_3H \end{matrix}$ bei der Oxydation mittelst Chromsäure in Sulfoessigsäure übergeht.

Methoden zur Darstellung der Sulfoessigsäure.

Die verschiedenen Verfahren zur Darstellung der Sulfoessigsäure in grösseren Mengen, wie solche zu den weiteren

[1]) Annalen der Chem. u. Pharm. **148**, 109.

[2]) Ebenda **168**, 145.

[3]) Berichte der Berliner chem. Gesellschaft 10, 1346.

[4]) Ebenda **14**, 64

$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2OH \\ SO_3H \end{matrix} + 2O = CH_2 < \begin{matrix} COOH \\ SO_3H \end{matrix} + H_2O.$$

Versuchen erforderlich waren, wurden in Bezug auf Einfachheit und Ergiebigkeit der Ausbeute geprüft.

Die anscheinend einfachste Weise der Bereitung durch die Einwirkung von schwefeligsaurem Alkali auf Monochloressigsäure ergab eine für grössere Untersuchungen zu geringe Ausbeute.

Collmann will Monochloressigsäure auf schwefeligsaures Natron durch Digeriren in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte einwirken lassen, den Rückstand mit kochendem Alkohol ausziehen, um Chlornatrium, schwefelsaures und schwefeligsaures Salz abzuscheiden.

Die Flüssigkeit dampft er dann mit concentrirter Schwefelsäure zur Trockne ein, zieht den Rückstand mit Weingeist aus und versetzt das Filtrat nach Kochen mit Wasser mit kohlensaurem Baryt.

Da das Natronsalz der Sulfoessigsäure in Alkohol unlöslich ist, war vorauszusehen, dass dessen Abscheidung nicht ohne Verlust von Statten gehen würde.

Der Versuch zeigte denn auch, dass nach den Angaben Collmann's irgend erhebliche Mengen nicht verarbeitet werden können.

Nach Hemilian's Angaben wurde das schwefeligsaure Natron durch das Ammoniumsalz ersetzt, und dies zu der mit kohlensaurem Natron genau neutralisirten Monochloressigsäure hinzugesetzt. Hierbei waren die Resultate besser. Die Reaction begann unter starker Wärmeentwickelung sofort; bei Nachlassen derselben wurde die Flüssigkeit mehrere Stunden im Paraffinbad gekocht, die Lösung eingedampft, der Rückstand mit Wasssr aufgenommen, mit Chlorbaryum versetzt; sodann die Flüssigkeit kochend filtrirt und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft.

Es gaben:

1. 10 gr Monochloressigsäure, mit kohlensaurem Ammonium neutralisirt, hierzu 11 gr schwefeligsaures Ammonium; sodann 10 gr Chlorbaryum zu dem gewonnenen Product: 8 gr sulfoessigsauren Baryt.

2. Die gleiche Menge Monochloressigsäure mit 12 gr schwefeligsaurem Ammoniak und 23 gr Chlorbaryum, wobei der Rückstand wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen wurde, 17 gr sulfoessigsauren Baryt.
3. 14 gr Monochloressigsäure mit 21 gr schwefeligsaurem Ammoniak und 36 gr Chlorbaryum, 23 gr sulfoessigsauren Baryt.

Bei den nach Claesson's Angaben angestellten Versuchen war der Gewinn an rhodanessigsaurem Salz recht ergiebig, jedoch gelang es nicht, für die Oxydation mit Brom eine sichere und einfache Methode zu finden. Selbst bei starker Verdünnung gleichwie bei Anwendung von Salpetersäure geht die Oxydation unter Zersetzung und gleichzeitiger Loslösung der Sulfogruppe leicht zu weit. Auch bei dem nachherigen Eindampfen behufs Abscheidung des gebildeten Bromkaliums aus der stark verdünnten Lösung machte sich noch vielfach eine Zersetzung und Bildung eines schwefelsauren Salzes bemerkbar.

Die Darstellung vermittelst Oxydation von Isäthionsäure durch Chromsäure wurde nicht versucht, da die vorherige Herstellung der Isäthionsäure schon für sich das Verfahren zu umständlich machte.

Da sonach die vorstehend beschriebenen Darstellungsarten zum grossen Theil in den Resultaten nicht ergiebig genug waren, andern Theils eine zu complicirte Herstellung von Ausgangsmaterial verlangten, so wurde zu dem ältesten Verfahren, dem von Melsens vorgezeichneten, zurückgegriffen.

1. In 300 gr Eisessig wurden 256 gr SO_3 eingeleitet, wobei die sich stark erwärmende Masse fortwährend gekühlt wurde. Das braune ölige Produkt wurde auf dem Wasserbade längere Zeit, im Minimum 6 Stunden erwärmt, dann mit dem sechsfachen Volumen Wasser verdünnt, zum Kochen gebracht und allendlich mit Wasser angeschlemmtes Bleiweiss eingetragen, bis die Flüssigkeit vollständig neutralisirt war. Nach dem Abfiltriren des gebildeten schwefelsauren Blei's dampfte man das Filtrat bis zum Beginn des Krystallisirens

auf dem Wasserbade ein, liess dann nach vollständigem Erkalten mehrere Tage zur Beendigung der Ausscheidung des schwerlöslichen sulfoessigsauren Blei's stehen.

Das in Lösung gebliebene methionsaure und essigsaure Blei wurde abgegossen, die in reichlicher Menge in Form einer dicken Kruste ausgeschiedenen Krystalle von sulfoessigsaurem Blei scharf abgesogen und abgepresst, auf Thontellern ausgebreitet und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet.

Gewonnen 210 gr sulfoessigsaures Blei.

2. 525 gr Eisessig mit 486 gr SO_3 gaben 475 gr Bleisalz.

3. 600 gr Eisessig mit 514 gr SO_3 gaben 469 gr Bleisalz.

4. 800 gr Eisessig mit 697 gr SO_3 gaben 496 gr Bleisalz.

5. Um zu constatiren, ob es nöthig sei, das Produkt der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Eisessig vor dem Verdünnen mit Wasser zu erwärmen, um die Reaction so erst vollständig zu vollenden, wurden in 500 gr Eisessig 500 gr Schwefelsäureanhydrid eingeleitet, hiernach 475 gr der Mischung wie oben angegeben, behandelt; sie gaben 281 gr sulfoessigsaures Blei.

Der Rest, 302 gr, wurden ohne vorheriges längeres Erwärmen mit Wasser verdünnt und kochend mit kohlensaurem Blei gesättigt; es gab ein Gemisch von schwefelsaurem, essigsaurem Blei mit wenig sulfoessigsaurem Salz.

Das nach diesem Verfahren gewonnene sulfoessigsaure Blei wurde theils mit Wasser bis zur Lösung gekocht, theils, da hierdurch eine für die weitere Behandlung unbequeme und zeitraubende Verdünnung eintreten musste, in kochendem Wasser suspendirt und so heiss mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Filtration wurde die klare Flüssigkeit bis zum Verschwinden des überschüssigen Schwefelwasserstoff erhitzt, sodann bei langsamen Verdampfen auf dem Wasserbad auf ein geringes Volumnen eingedampft.

Ein Theil der so gewonnenen freien Sulfoessigsäure wurde durch Concentration vermittelst Eindampfen auf dem Wasserbade und sodann wochenlanges Stehenlassen im luftverdünnten Raume über einem Gefäss mit Schwefelsäure krystallisirt erhalten; die sehr zerfliesslichen Krystalle zeigten das von

Melsens beschriebene Aussehen. Eine Analyse derselben wurde nicht vorgenommen.

Ein anderer Theil wurde ohne vorheriges Eindampfen der concentrirten Lösung durch Sättigung mit den Carbonaten einiger Metallbasen zur Darstellung verschiedener bisher noch nicht beschriebenen Salze verwendet.

Salze der Sulfoessigsäure.

1. Sulfoessigsaures Ammonium. $CH_2 \begin{matrix} SO_3NH_4 \\ COONH_4 \end{matrix} + H_2O$

Das Ammoniaksalz krystallisirt bei sehr langsamer Abscheidung durch Ueberschichten der Lösung mit Alkohol in schönen feinen Nadeln.

Aus Wasser es zum Krystallisiren zu bringen, gelang nicht.

Es zerfliesst rasch an der Luft, schmilzt bei 110° und verliert sehr schwer das Krystallwasser.

1,0722 gr des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 2,5337 gr Ammoniumplatinchlorid, entsprechend 0,19677 gr NH_4 = 18,44 %.

0,7044 gr Salz gaben 1,5744 gr Ammoniumplattinchlorid, entsprechend 0,1269 gr NH_4 = 18,03 %.

Für die Formel $C_2H_2SO_5(NH_4)_2 + H_2O$ berechnen sich 18,75 %.

Berechnet 18,75 % NH_4. Gefunden I. 18,44 % II. 18,03 %.

2. Neutrales sulfoessigsaures Natron.

Das Natronsalz $CH_2 \begin{matrix} SO_3Na \\ COONa \end{matrix}$ wurde aus der verdünnten Sulfoessigsäure durch Sättigung mit kohlensaurem Natron hergestellt. Die Umsetzung des Barytsalzes durch Kochen mit schwefelsaurem Natron ist nicht vollständig.

Leicht erfolgte die Umsetzung bei vorsichtigem allmählichen Zusetzen der berechneten Menge von kohlensaurem Natron zu dem in heissem Wasser suspendirten Barytsalz und demnächstigen Kochen sowie Abfiltriren vom gebildeten Baryumkarbonat.

Das Salz krystallisirt wasserfrei in kleinen länglichen Prismen. In Wasser ist es sehr leicht löslich. Bis 160° erhitzt bleibt es unverändert, zersetzt sich aber bei weiterem Erhitzen bei 260° unter starker Schwärzung und Aufblähen mit einem specifischen unangenehmen, an Mercaptanverbindungen erinnernden Geruch.

0,5058 gr gaben mit schwefelsaurem Ammoniak verdampft und sehr vorsichtig geglüht, 0,3865 gr schwefelsaures Natron, entsprechend 0,1252 gr Na = 24,75 %.

0,5775 gr gaben 0,4429 gr schwefelsaures Natron, entsprechend 0,1434 gr Na = 24,85 %.

Berechnet für die Formel	Gefunden	
$C_2 H_2 SO_5 Na_2$	I.	II.
25 %	24,75 %	24,85 %

3. Sulfoessigsaures Magnesium. $CH_2 \begin{matrix} SO_3 \\ COO \end{matrix} Mg$

Das Magnesiumsalz wurde aus der Lösung der Sulfoessigsäure durch Sättigung mit kohlensaurem Magnesium hergestellt, krystallisirt wasserfrei in sehr schön ausgebildeten Rhomboedern. Es ist in Wasser leicht löslich, zersetzt sich bei Erhitzen über 160°.

0,5060 gr gaben mit Schwefelsäure abgedampft und sehr schwach geglüht 0,236 gr schwefelsaures Magnesium, entsprechend 0,0472 gr Mg = 15,42 %.

Berechnet für $C_2H_2SO_5Mg$	Gefunden
Mg 14,81 %	15,42 %

4. Sulfoessigsaures Strontium. $CH_2 \begin{matrix} SO_3 \\ COO \end{matrix} Sr$

Das aus der verdünnten Sulfoessigsäure heiss mit kohlensaurem Strontian hergestellte Salz setzt sich beim Erkalten wasserfrei als eine grobkrystallinische Kruste ab. Bei Erhitzen bis zu 250° wird es nicht verändert. Es ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, leicht in mit Salzsäure angesäuertem Wasser.

0,9178 gr gaben mit kohlensaurem Ammoniak verdampft und schwach geglüht 0,6096 gr kohlensaures Strontium, entsprechend 0,3607 gr Sr = 39,40 %.

0,5996 gr Salz gaben 0,3965 gr kohlensaures Strontium, entsprechend 0,2346 gr Sr = 39,12 %.

Berechnet für $C_2H_2SO_5Sr$	Gefunden	
	I.	II.
Sr = 38,7 %	39,40 %	39,12 %

5. Sulfoessigsaures Calcium. $CH_2\begin{matrix}SO_3\\COO\end{matrix}Ca + H_2O$.

Das Kalksalz ist aus der verdünnten heissen Säure durch kohlensauren Kalk gefällt worden. Der Niederschlag bildet eine feinkörnige Kruste, in welcher selbst unter dem Mikroscop, wie auch Fr. Carl[1]) angiebt, Krystalle nicht zu erkennen sind. Auch bei wiederholtem Lösen und Wiederabscheiden gelang es nicht, das Salz in deutlichen Krystallen zu erhalten, ebenso wenig bei Ueberschichten der wässerigen Lösung mit Alkohol. Es enthält 1 mol. Krystallwasser, welches es beim Erhitzen auf 240—250° verliert; und ist in heissem Wasser schwer löslich.

0,7290 gr des Kalksalzes über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 230° 0,0195 gr
bei 250° 0,0504 gr
= 0,0699 gr = 9,59 %.

0,730 gr gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,5032 gr schwefelsauren Kalk, entsprechend 0,148 gr Ca = 20,14 %.

Berechnet für $C_2H_2SO_5Ca + H_2O$	Gefunden
H_2O = 9,18 %	9,59 %
Ca = 20,41 %	20,14 %

6. Sulfoessigsaures Kupfer. $CH_2\begin{matrix}SO_3\\COO\end{matrix}Cu$

Das Kupfersalz ist aus kohlensaurem Kupfer hergestellt worden, während Kupferchlorid es aus der verdünnten Lösung

[1]) Berichte der Berliner chem. Gesellschaft **14**, 65.

der Sulfoessigsäure nicht fällte. Es krystallisirt wasserfrei in grünen Prismen, wird bei Erhitzen über 250° ohne zu schmelzen zersetzt. Bei 250° ist die Zersetzung vollständig und geht das Salz allmählich in ein graubläuliches Pulver über. Aus heissem Wasser ist es nur schwer umzukrystallisiren, da bei Kochen mit Wasser ein feines blaugrünes Pulver fällt, welches wahrscheinlich eine Beimischung von basischem Kupfersalz enthält und bei der Analyse wechselnden Kupfergehalt zeigte. Das Kupfersalz ergab für

0.5370 gr nach Kochen mit Kalilauge und demnächstigem Glühen = 0,2164 gr Kupferoxyd, entsprechend 0,1723 gr Cu = 32.08 %.

Berechnet für $C_2H_2SO_5Cu$	Gefunden
31,64 % Cu	32,08 %

7. Sulfoessigsaures Zink. $CH_2\begin{matrix}SO_3\\COO\end{matrix}Zn$

Das Zinksalz durch kohlensaures Zink aus der heissen Lösung der Säure erhalten, krystallisirt in schönen grossen Krystallen, die dem rhomboedrischen System angehören mit 3 Molek. Krystallwasser, welches es bei längerem Erhitzen auf 120° verliert. Im Wasser ist das Salz schon in der Kälte leicht löslich.

1,366 gr sulfoessigsaures Zink gaben nach Glühen des durch Kochen mit kohlensaurem Natron erhaltenen basisch kohlensauren Zinks 0,4313 gr Zinkoxyd, entsprechend 0,3461 gr Zn = 25,33 %.

0.5352 gr des Salzes verloren bis zu 120° längere Zeit erhitzt 0,1216 gr entsprechend 22,72 Wasser.

Berechnet für $C_2H_2SO_5Zn + 3H_2O$	Gefunden
H_2O = 21,01 %	22,72 %
Zn = 25,68 %	25,33 %

8. Sulfoessigsaures Cadmium. $CH_2\begin{matrix}SO_3\\COO\end{matrix}Cd + 2H_2O$

Das Cadmiumsalz wurde gleichfalls aus der Säure mittelst Cadmiumcarbonat hergestellt. Es krystallisirt sehr schön in gut ausgebildeten sich büschelförmig zusammensetzenden pris-

matischen langen Nadeln. Es enthält 2 Molek. Krystallwasser, welches es bei Erhitzen auf 120° verliert: in Wasser ist es ziemlich leicht löslich.

0,5483 gr des Cadmiumsalzes verloren längere Zeit bei 120° erhitzt 0,0665 gr = 12 % Wasser.

0,4627 gr verloren 0,0585 gr = 12.73 % Wasser.

0.4462 gr gaben, mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht, 0,2994 gr schwefelsaures Cadmium, entsprechend 0,1612 gr Cd = 38,72 %.

0.5802 gr gaben 0,4102 gr schwefelsaures Cadmium, entsprechend 0,22,08 gr Cd = 38,05 %.

Berechnet wurden für	Gefunden	
$C_2H_2SO_5Cd$	I.	II.
H_2O = 12,59 %	12 %	12,73 %
Cd = 39,16 %	38.99 %	38 %

9. Sulfoessigsaures Quecksilber. $C_2H_2SO_5Hg$.

Dieses Salz wurde durch Sättigung der Säure mit Quecksilberoxyd erhalten. Es gelang aber nicht, es krystallisirt darzustellen. Auch bei Wiederabscheidung aus heisser Lösung und durch Ueberschichten der wässerigen Lösung mit Alkohol wurde eine feste Masse, in der Krystalle selbst unter dem Mikroscop nicht zu bemerken waren, krustenartig abgeschieden. Das Salz enthält kein Krystallwasser und ist auch im heissen Wasser schwer löslich.

1,0013 gr des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,6800 gr Quecksilbersulfid, entsprechend 0,5862 gr Quecksilber = 58,54 %.

Für die Formel $C_2H_2SO_5Hg$ waren 59.17 % berechnet.

Sulfoessigsaurer Aethyläther.

Zur Darstellung des Aethyläthers der Sulfoessigsäure wurden verschiedene Wege versucht.

Zunächst versprach die Einwirkung von schwefeligsaurem Alkali auf Chloressigäther $C_2HClCOOC_2H_5$ das Salz einer Estersäure zu liefern.

Den vorher getrockneten und mit kohlensaurem Natron geschüttelten Chloressigäther brachte ich mit schwefeligsaurem Ammoniak in Berührung und kochte diese Mischung bis zur völligen Lösung des Aethers; nach Filtration durch ein feuchtes Filter wurde das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit Alkohol wiederholt ausgezogen. Von der so gewonnenen Lösung wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet. Es hinterblieb ein sehr zerfliessliches Ammoniaksalz, welches nach kurzem Stehen an der Luft in eine syrupartige Flüssigkeit überging; auch durch Ueberschichten mit Alkohol war dasselbe nicht fest zu erhalten.

Der Versuch, durch Lösung in Wasser und Füllung mit Kupferfulfatlösung, sowie durch Eindampfen mit kohlensaurem Baryt consistentere Salze zu erhalten, gelang nicht. Die erhaltenen Salze waren, wie die Untersuchung zeigte, Zersetzungsproducte.

Wiederholt wurde nun die Darstellung des estersauren Salzes unter Anwendung von schwefeligsaurem Natron, wobei dieses in Wasser eben gelöst im Ueberschuss zugesetzt wurde.

Zunächst wurden

a) 35 gr Monochloressigäther auf 82 gr schwefeligsauren Natron,

b) 11.3 gr Chloressigäther auf 41 gr des Natronsalzes zur Einwirkung gebracht.

Es stellte sich hierbei heraus, dass im zweiten Falle, also bei einem grösseren Ueberschuss des schwefeligsauren Salzes, die Reaction erheblich schneller erfolgte, so dass der Aether in kürzerer Zeit in Lösung ging. Das Product wurde mit heissem absolutem Alkohol ausgezogen, dann wiederholt aus solchem umkrystallisirt, schliesslich in einer Athmosphäre von Alkohol schnell und scharf abgesogen und über Schwefelsäure getrocknet.

Das gewonnene Natronsalz krystallisirte in leichten silberglänzenden Plättchen, zerfloss an der Luft sehr rasch. Vor der Analyse wurde es längere Zeit über Schwefelsäure stehen gelassen, und ergab dann 12 Stunden im Trockenschrank bei 100° erwärmt keine Gewichtsabnahme.

1,0482 gr des Salzes mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht gaben 0,398 gr schwefelsaures Natron, entsprechend 0,1291 gr Na = 12,3 %.

0,631 gr gaben 0,2366 gr schwefelsaures Natron, entsprechend 0,07664 gr Na = 12,1 %.

0,4983 gr gaben 0,1916 gr schwefelsaures Natron, entsprechend 0,06107 gr Na = 12,26 %.

0,2944 gr desselben Salzes nach Carius mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre oxydirt, nach wiederholtem Eindampfen mit concentrirter Salzsäure mit Chlorbaryum gefällt, lieferten 0,3767 gr schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,05174 gr S = 17,39 %.

0,4878 gr ebenso behandelt, gaben 0,6083 gr schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,08454 gr S = 17,12 %.

0,3992 gr mit chromsaurem Blei verbrannt unter Beimischung von chromsaurem Kali gaben 0,3578 gr Kohlensäure, entsprechend 0,09758 gr O = 24,44 % und 0,1367 gr Wasser, entsprechend 0,0152 gr H = 3,81 %.

0,4218 gr gaben 0,3862 gr Kohlensäure, entsprechend 0,1053 gr C = 24,97 % und 0,1427 gr Wasser entsprechend 0,01585 gr H = 3,76 %.

Berechnet sind $CH_2 \begin{matrix} SO_3Na \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$	Gefunden I.	II.
Na = 12,1 %	12,1 %	12,26 %
C = 25,26 %	24,97 %	24,44 %
H = 3,68 %	3,80 %	3,76 %
S = 16,84 %	17,12 %	17,39 %

Die Formel $CH_2 \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ SO_3Na \end{matrix}$ entspricht aber dem Natronsalz des sauren sulfoessigsauren Aethylesters. Der Versuch, ein weniger leicht lösliches und da das Natronsalz sehr hygroscopisch ist, beständigeres Salz darzustellen, gelang auch hier nicht, da die Estersäure offenbar sehr leicht zersetzt wird. Zwar wurde durch Versetzen der Lösung des beschriebenen Natronsalzes mit Chlorbaryum unter Neutralisirung mit Baryt-

wasser ein krystallinischer Niederschlag gewonnen, der aber wie sulfoessigsaurer Baryt aussah und durch die Barytbestimmung als solcher erkannt wurden. Zur Analyse wurde das Salz mit Schwefelsäure abgeraucht und gab 45.9 %, 46.2 % und 45.7 % Ba gegen 46.7 % Ba, welche die Formel $C_2H_2SO_5Ba$ verlangt.

Noch wurde versucht, das Strontiumsalz der Estersäure herzustellen, indem äthylsulfoessigsaures Natron in kochendem Alkohol gelöst mit Chlorstrontium versetzt wurde. Auch hier schien die Zersetzung sofort eingetreten zu sein, da keine Abscheidung eines Salzes erfolgte.

Ein zweiter Weg sollte von dem Chlorid der Sulfoessigsäure ausgehen und wurde zunächst die Darstellung desselben versucht.

Darstellung des Chlorid der Sulfoessigsäure.

Carius beschreibt[1]) das Chlorid $CH_2\begin{matrix}SO_2Cl\\CO\,Cl\end{matrix}$, ohne über seine Darstellung mehr anzugeben, als dass es durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid erhalten wurde, als eine farblose über 150° unzersetzt destillirende Flüssigkeit, welche mit Wasser wieder in Salzsäure und Acetschwefelsäure zerfällt, durch weitere Einwirkung von Phosphorsuperchlorid Chloracetylchlorid und Chlorsulfuryl bilden soll. Siemens[2]) will durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz ein Chlorid der gechlorten Sulfoessigsäure erhalten haben.

Auf das Barytsalz wirkt, wie ein Versuch zeigte, Phosphorpentachlorid nicht ein; wohl aber auf das Natronsalz und auf freie Sulfoessigsäure. Trockenes Natronsalz (1 mol. = 10 gr) wurde mit Phosphorpentachlorid (2 mol. = 22 gr) zusammengerieben, sodann in eine Retorte gefüllt, deren Vorlage, wozu ein Fractionierkölbchen gewählt war, mit der Wassersaugpumpe in Verbindung gebracht worden. Die

[1]) Annalen der Chem. und Pharm. **131**, 166.

[2]) Berichte der Berliner chem. Gesellschaft **6**, 559.

Mischung begann sofort sich zu erwärmen, es entwickelten sich schon bei geringer Druckverminderung Dämpfe von Salzsäure und die Mischung schmolz unter Schäumen: in der Vorlage sammelte sich eine helle Flüssigkeit an, die sich nach Geruch und Verhalten als Phosphoroxydchlorid erwies.

Als die Reaction nachliess, wurde die Retorte bis zu 80° im Paraffinbade erhitzt, worauf eine neue Entwickelung von Salzsäure begann, schliesslich die Temperatur bis zu 110° gesteigert. Dabei ging eine oelige, viel Oxychlorid enthaltende Flüssigkeit über. Von dieser wurde eine Probe mit Wasser zersetzt, es liess sich aber Schwefel darin nicht nachweisen. Dieselbe Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron und dann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein Rückstand, der Chlor nicht enthielt. Offenbar war die Flüssigkeit nur Phosphoroxychlorid.

In der Retorte war eine röthlich gefärbte Masse zurückgeblieben: ersichtlich war dies ein Gemisch von Umsetzungsprodukten des Natronsalzes, deren Trennung von dem Chlorid durch Destillation desselben nicht möglich war.

Bei Wiederholung des Versuchs wurde die Erwärmung im Wasserbade nicht über 60° gesteigert, dabei fortgesetzt unter Druckverminderung ein leichter trockener Luftstrom durch die Retorte geführt.

Es ging eine geringe Menge einer Flüssigkeit über, die Phosphor, Chlor, auch Schwefel enthielt. Der in der Retorte zurückgebliebene Rückstand zersetzte sich bei dem Versuch der Destillation, selbst als der Druck auf 117 mm vermindert war.

Das wahrscheinlich gebildete Chlorid war sonach von den Phosphorverbindungen nicht zu trennen.

Nachdem es nicht gelungen war, die Sulfoessigsäure vermittelst des Chlorid's in einen neutralen Ester überzuführen, versuchte ich diesen Ester aus dem Silbersalz zu erhalten. Das sulfoessigsaure Silber wurde schon von Melsens dargestellt, genau beschrieben und analysirt. Ich erhielt das zu den Versuchen verwendete Salz zu einem Theil aus den leicht löslichen Magnesium und Zinksalzen, zum andern Theil gewann ich es aus dem Natronsalz, indem ich eine concentrirte kochende

Lösung dieses Salzes mit Salpetersäure ansäuerte und mit einer heissen Lösung von salpetersaurem Silber versetzte.

Bei dem Erkalten schied sich das Silbersalz in grossen durchsichtigen Prismen ab, die scharf abgesogen und getrocknet bei Lichtabschluss recht beständig waren: aus dem klaren Filtrat wurde das noch gelöste Salz durch Schütteln mit absolutem Alkohol in kleinen Krystallen und Plättchen gefällt.

Das so gewonnene Salz enthält ein mol. Krystallwasser, welches es bei längerem Erhitzen auf 110° bis 120° verliert. Darüber hinaus erhitzt, erleidet es eine Zersetzung, welche unter Bräunung, Aufblähen und Entwickeln eines an Mercaptanverbindungen erinnernden Geruches eintritt.

In kaltem Wasser ist das Salz ziemlich leicht, in heissem sehr leicht löslich.

Das bei 120° getrocknete Salz (1 mol.) wurde mit reinem Aethyljodid (2 mol.) auf dem Wasserbade am Rückflusskühler längere Zeit erwärmt. Die Reaction begann sofort nach der Mischung unter Wärmeentwicklung und verlief sehr ruhig. Als die Einwirkung beendet schien, wurde das gebildete Jodsilber abfiltrirt und mit absolutem Aether nachgewaschen, hierauf der Aether und der Ueberschuss von Aethyljodid abdestilliert.

Im Kölbchen blieb ein braungelber öliger Rückstand, offenbar der Diäthyläther. Derselbe war noch etwas jodhaltig: selbst wiederholtes Abdunsten mit Aether konnte das Jod nicht entfernen, und war der Diäthyläther nicht ganz rein darzustellen: auch liess er sich nicht unzersetzt destilliren, selbst als bei einer Temperatur von 230° der Druck bis auf 117 mm verringert war.

Die Ausbeute an Diäthyläther war eine sehr geringe, wohl veranlasst durch die unvollständige Umsetzung des Silbersalzes mit dem Aethyljodid.

Um die vollständige Umsetzung zu bewirken, versuchte ich das Aethyljodid mit der doppelten Menge absoluten Aether zu mischen und liess diese Mischung auf das Silbersalz im zugeschlossenen Rohr einwirken.

Nach sechsstündigem Erhitzen im Wasserbade war die Umsetzung anscheinend vollendet. Die Untersuchung des gebildeten Diäthyläther auf Jod wies nur geringe Spuren davon nach.

Bei der Einwirkung des Jodid's auf das Silbersalz war dieses zu einer dichten Masse zusammengebacken. Da hierdurch sowohl die völlige Umsetzung als auch die Entfernung aus dem Glasrohr, sowie das Auswaschen sehr erschwert wurde, mischte ich bei Wiederholung des Versuchs das Silbersalz mit der gleichen Gewichtsmenge feinen Sand, mit dem es innig zusammengerieben wurde.

Die ätherische Lösung des Jodid konnte jetzt sichtlich besser einwirken, die Menge des gewonnenen Diäthyläthers war nunmehr eine relativ grössere.

Der Diäthyläther ist eine bräunlich gefärbte ölige Flüssigkeit, die sich nicht in kaltem Wasser, besser in warmen, leicht in Alkohol und Aether löst, unzersetzt nicht zu destilliren ist. Er konnte auch nach längerem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure nicht als fester Körper erhalten werden. Gleiche Resultate wurden mit Methyljodid erhalten. Es verblieb nach wiederholtem Auswaschen mit Aether und Abdunsten desselben ein ähnliches Produkt, wie bei Anwendung von Aethyljodid, von gleicher öliger Beschaffenheit und gleicher Löslichkeit.

Die Bestimmung des Schwefelgehalts nach Carius durch Oxydation mittelst Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr bei 190° lieferte nach Eindampfen des Produkts mit Salzsäure und Aufnahme des Rückstandes in Wasser durch Fällen mit Chlorbaryum.

Aus 0,5036 gr Diäthyläther 0,7002 gr schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,09616 gr S = 19,09 %.

Für den Ester von der Formel $CH_2 < \begin{matrix} SO_3CH_3 \\ COOCH_3 \end{matrix}$ würden 19,04 % S erforderlich sein.

Auch der Benzyläther scheint nicht fest zu sein. Die Einwirkung von Benzylchlorid auf sulfoessigsaures Silber lieferte nach gleicher Behandlung wie oben ein dunkles braunes

Oel, welches noch Benzylchlorid zu enthalten schien. Eine Trennung davon gelang nicht, da es nicht möglich war, den Benzyläther unzersetzt zu destilliren, vielmehr die Masse sich beim Erhitzen auf 130° unter Hinterlassung theerähnlicher Körper zersetzte.

Condensationsversuche mit Sulfoessigsäure und sulfoessigsaurem Natron.

Frankland und Duppa[1]) hatten auf das durch Auflösung von Natrium in Essigäther entstandene Produkt[2]) Halogenverbindungen eines organischen Radikals einwirken lassen; dabei waren vier durch Synthese entstandene Körper erhalten worden, von welchen zwei vom Acetessigester, zwei vom Essigester deriviren.

Für die Entstehung dieser Verbindungen gab erst Wislicenus[3]) eine den Thatsachen entsprechende Erklärung, indem er zugleich den von Geuther[4]) als Diacetsäure betrachteten Körper $C_6H_{10}O_3$ als einen Ester erkannte.

Dieser „Acetessigester" tauscht, wie Wislicenus darlegte, bei der Einwirkung von Natrium und Natriumäthylat immer nur ein Atom Wasserstoff gegen Metall aus, welches sich weiterhin durch organische Radikale ersetzen lässt.

In dem so entstandenen Körper kann in gleicher Weise noch weiterer Wasserstoff durch Radikal substituirt werden.

Das Verhalten der Methylenwasserstoffatome im Natracetessigester erklärt Wislicenus dadurch, „dass dasjenige „Kohlenstoffatom, an welchem die Anlagerung von Natrium „für Wasserstoff stattfindet, ausserdem noch direct zwei CO-„Gruppen gebunden hält, welche einen ähnlichen Zustand „electrochemischer Polarisation bedingen, wie ihn die Nitro-„gruppe in den Nitroäthanen und die Verminderung der

[1]) Annalen f. Chem. u. Pharm. **135**, 217, **138**, 204, **145**, 78.

[2]) Von Geuther entdeckt und als diacetsaures Natron bezeichnet. Jahresber. 1865.

[3]) Annalen f. Chem. u. Pharm. 186, 166 ff.

[4]) Jahresber. 1865, 302 323.

„der Wasserstoffatome am Kohlenstoffkern bei den acetylen-
„artigen Körper verursachen."

Hieraus schliesst Conrad[1]), dass die Ester der Malonsäure, deren Methylengruppe gleichfalls mit zwei Carboxylen verbunden ist, sich ähnlich verhalten und zwei Wasserstoffatome leicht gegen Metalle bezw. andere Radikale austauschen: in der That gelang es ihm im Verein mit Bischoff, Guthzeit u. A. mit Malonsäureestern wie mit Acetessigestern eine grosse Reihe von Synthesen complexer Säuren zu verwirklichen[2]).

Da es mir nicht geglückt war einen Ester der Sulfoessigsäure rein darzustellen, so musste ich von dem Versuch, ein Wasserstoffatom des Methylens auf dem Wege der Acetessigestersynthesen durch Metall oder Radikal vertreten zu lassen, abstehen. Ich wollte dagegen nun die Einwirkung eines aromatischen Aldehyd's auf die Sulfoessigsäure einer Prüfung unterziehen.

W. H. Perkins wies durch seine Synthesen der Zimmtsäure nach, dass bei Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Anhydride der Fettsäuren in Gegenwart von wasserentziehenden Substanzen dieselbe Reaction eintritt, wie bei Einwirkung auf Aldehyde der Fettreihe. Gleichwie bei letzterer Reaction das Sauerstoffatom einer Aldehydgruppe mit zwei Wasserstoffatomen der Methylgruppe eines zweiten Aldehydmoleküls unter Bildung von Wasser austritt und die Kohlenstoffatome der Aldehydgruppen sich mit den frei gewordenen Affinitäten gegenseitig verketten, so soll bei der nach Perkin benannten Reaktion durch Austritt des Sauerstoffatoms der Aldehydgruppe mit Wasserstoffatomen einer Methyl oder Methylengruppe aus dem Anhydrid eine Condensation eintreten. Perkin[3]) vertritt hierbei die Ansicht, dass eine derartige Condensation des Aldehydes mit dem Säureanhydrid namentlich bei Gegenwart von Natronsalzen von Fettsäuren bewirkt wird, welche wasserentziehend wirken. Dagegen wies

[1]) Annalen **204**, 128.

[2]) Annalen d. Chem. u. Pharm. 204, 209, 214, 218, 222.

[3]) Ber. d. D. chem. Gesellschaft Berl. **8**, 1859, **10**, 249. Jahresber. **1877**, 789.

Fittig[1]) nach, dass dieselbe Reaction auch bei Anwendung solcher Säuren eintritt, welche keine Anhydride bilden, wie Malonsäure u. s. w. und dass die Aldehyde nicht auf die Säure-Anhydride, sondern die Natriumsalze der Fettsäuren einwirken.

Claisen[2]) stellte fest, dass bei der Essigsäure und deren Homologen allemal die dem Carboxyl benachbarte CH_2 oder CH Gruppe mit dem aromatischen Aldehyd nach gleichen Gesetzen in Verbindung trete; ferner beobachtete derselbe im Verein mit Ponder[3]), dass die Bildung der Condensationsproducte noch leichter als bisher in Gegenwart von Salzsäure unter der Einwirkung verdünnter Alkalilösungen vor sich geht.

Auch bei der Sulfoessigsäure ist mit der Methylengruppe direkt ein Carboxyl verbunden; es war daher von Interesse zu versuchen, ob auch auf hier die Einwirkung aromatischer Aldehyde in gleicher Weise statt hat. Meine Versuche haben nun ergeben, dass allerdings der Wasserstoff in der Methylengruppe der Sulfoessigsäure sich ebenso verhält, wie derjenige der Malonsäure. Es konnte die Bildung von Condensationsprodukten nachgewiesen werden, doch steht die Sulfogruppe in einem loseren Zusammenhang mit dem Kohlenstoff, da stets eine gleichzeitige Loslösung derselben beobachtet wurde.

Einwirkung von Benzaldehyd auf sulfoessigsaures Natron in alkalischer Lösung.

Durch eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung konnte die Bildung von Condensationsprodukten nicht nachgewiesen werden. Dagegen wurde jedesmal eine weitgreifende Zersetzung der Sulfoessigsäure beobachtet: die Sulfogruppe war eliminirt worden, was das Vorhandensein von Schwefelsäure in den Flüssigkeiten bewies. Von organischen Säuren waren in der alkalischen Flüssigkeit jedoch nur Essigsäure und Benzoesäure.

[1]) Annalen **216**, 18 u. 115.
[2]) Annalen **218**, 161, Ber. 14, 348, 349.
[3]) Annalen **223**, 147.

Einwirkung von Benzaldehyd auf Sulfoessigsäure in Gegenwart von Eisessig.

Von reiner krystallisirter, durch mehrwöchentliches Stehen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum entwässerter Sulfoessigsäure wurden 7.5 gr mit 10 gr Benzaldehyd und 10 gr Eisessig acht Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler digerirt. Aus dem Produkt wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen der überschüssige Benzaldehyd abgetrieben. Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit hatte sich eine krystallinische Substanz abgeschieden, dieses wurde von der Lösung abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. So wurden weisse Krystallschüppchen erhalten, welche wie Zimmtsäure aussahen und auch deren Schmelzpunkt (133°) zeigten. Sie wurden abgepresst und getrocknet: mit Natrium geschmolzen zeigten sie keine Reaction auf Schwefel, während im Filtrate sich beträchtliche Mengen von Schwefelsäure vorfanden.

2. Von der gleichen Sulfoessigsäure behandelte ich ferner 10 gr mit 30 gr Benzaldehyd und 20 gr Eisessig wie bei dem vorigen Versuch, versetzte das Product mit Wasser und neutralisirte die Lösung mit kohlensaurem Natron. Nachdem sodann der unangegriffene Benzaldehyd abgehoben, wurde die übriggebliebene Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und der Auszug mit Salzsäure übersättigt.

Auch hier fiel Zimmtsäure aus.

3. Bei Wiederholung des Versuches wurden 4 gr reine Sulfoessigsäure mit 6 gr Benzaldehyd ohne Zusatz von Essigsäure acht Stunden erwärmt. Auch hier schied sich eine bei Erkalten krystallisirende ölige Substanz ab, die in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und zur Entfernung des Benzaldehyd's mit Aether ausgeschüttelt wurde.

Durch Uebersättigung mit Salzsäure schied diese Flüssigkeit Zimmtsäure ab.

Auch in diesem Fall enthielt die wässerige Flüssigkeit reichliche Mengen von Schwefelsäure.

Es schien von Interesse, zu erproben, ob die Darstellung der Zimmtsäure aus der Sulfoessigsäure von praktischer Bedeutung für die Fabrikation im Grossen werden könne. Hierzu wurde das rohe Produkt der Einwirkung von Schwefelsäure Anhydrid auf Eisessig (32 gr), welches neben der Sulfoessigsäure also noch unangegriffene Schwefelsäure und Essigsäure sowie voraussichtlich auch Methionsäure enthielt, mit Benzaldehyd (30 gr) längere Zeit der Einwirkung in der Wärme überlassen. Hierbei schied sich eine dunkele ölige Flüssigkeit von einer schwarzen harzigen Substanz und wurde mit Wasser verdünnt abfiltrirt. Man erhielt aus ihr durch Schütteln mit kohlensaurem Natron und Uebersättigung mit Salzsäure eine geringe Menge Zimmtsäure. Auch wurde diese ebenso aus der harzigen Masse nach längerem Kochen mit kohlensaurem Natron gewonnen.

Die Resultate der vorgenommenen Versuche liessen darauf schliessen, dass das Benzaldehyd auf die Sulfoessigsäure eingewirkt habe, das Radikal des Benzyl in das Methylon der Sulfoessigsäure an Stelle eines Wasserstoff eingetreten sei, zu gleicher Zeit wurde aber die wenig beständige Sulfogruppe voraussichtlich als Schwefelsäure abgespalten.

$$C_6H_5CHO + HCH\begin{matrix}CO_2H\\SO_3H\end{matrix} = C_6H_5\,\underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{SO_3H}{|}}{CH}\,CO_2H =$$

$$C_6H_5CH = CH.CO_2H + OH\,SO_3H.$$

Die Analogie mit der Malonsäure trat demnach zwar nicht prägnant zu Tage, da die Sulfogruppe weniger fest am Kohlenstoff hängt, als das Carboxyl. Dennoch scheint mir die Bildung der Zimmtsäure den Beweis zu liefern, dass, gleich wie in der Malonsäure der Wasserstoff des Methylons durch Metall und Alkohol radikal vertreten werden könne.

VITA.

Geboren bin ich, Alexander v. Dunker am 10. März 1838 zu Fürstenwalde in der Provinz Brandenburg, als Sohn des damaligen Rittmeisters Carl v. Dunker, welcher 1853 zu Gross-Glogau verstarb und dessen 1844 verstorbenen Gattin Adolfine geb. v. Mielecka.

Ich gehöre der evangelischen Confession an. Meine Erziehung genoss ich im elterlichen Hause und vom Jahre 1850 ab auf dem Königl. katholischen Gymnasium zu Gross-Glogau.

Nach bestandenem Maturitäts-Examen trat ich 1857 (am 1. April) in das damalige 36. Infanterie-Regiment zu Luxemburg, avancirte im December 1858 zum Officier und kam 1861 mit demselben nach Halle in Garnison.

1864 rückte ich mit dem Regiment nach Schleswig-Holstein, machte 1866 den Feldzug bei der Mainarmee als Regiments-Adjutant mit, kehrte sodann als Premier-Lieutenant nach Kiel zurück und nahm 1870 als Führer einer Compagnie am Kriege gegen Frankreich Theil.

Für ersteren Feldzug wurde ich mit dem rothen Adlerorden 4. Klasse mit Schwertern, für den letzteren mit dem eisernen Kreuz 2. Klasse ausgezeichnet.

1871 zum Hauptmann ernannt, blieb ich in Halle in Garnison, bis im Herbst 1880 hochgradige Kurzsichtigkeit mein weiteres Verbleiben im Militairdienst unmöglich machte.

Inzwischen hatte ich mich 1868 mit Charlotte Jacob, Tochter des verstorbenen Berghauptmann Jacob zu Dortmund verheirathet, aus welcher Ehe mir vier Töchter geboren wurden.

Nachdem mir der Abschied aus der Armee als Major bewilligt worden, begann ich auf freundliche Aufforderung des Herrn Prof. Dr. Maercker mich in dessen Laboratorium

mit chemischen Arbeiten zu beschäftigen; sodann liess ich mich, nachdem ich durch die dankenswerthe Anleitung dieses hochverehrten Mannes Interesse an der chemischen Wissenschaft gewonnen, Ostern 1881 in der philosophischen Facultät der hiesigen Universität immatrikulieren und habe seitdem über acht Semester diesem Studium obgelegen.

Collegen hörte ich in dieser Zeit bei den Herren DD. Baumert, Professoren Erdmann, v. Fritsch, Haym, Knoblauch, Kraus, Schmidt, Volhard und beeifere mich diesen verehrten Männern für das mir gewährte Interesse auch hierdurch noch besonders meinen Dank auszusprechen.

Ganz besonders fühle ich mich Herrn Prof. Volhard für die Förderung meiner Studien und die nachsichtige Leitung meiner Arbeiten verpflichtet.

THESEN.

I.

In der Perkinschen Reaction wirkt der Aldehyd auf das Natronsalz, nicht auf das Anhydrid der Fettsäuren ein.

II.

Die Sulfosäuren sind als Esterderivate der unsymmetrischen schwefligen Säure zu betrachten.

III.

In den Diazoverbindungen ist nur dreiwerthiger Stickstoff anzunehmen.